

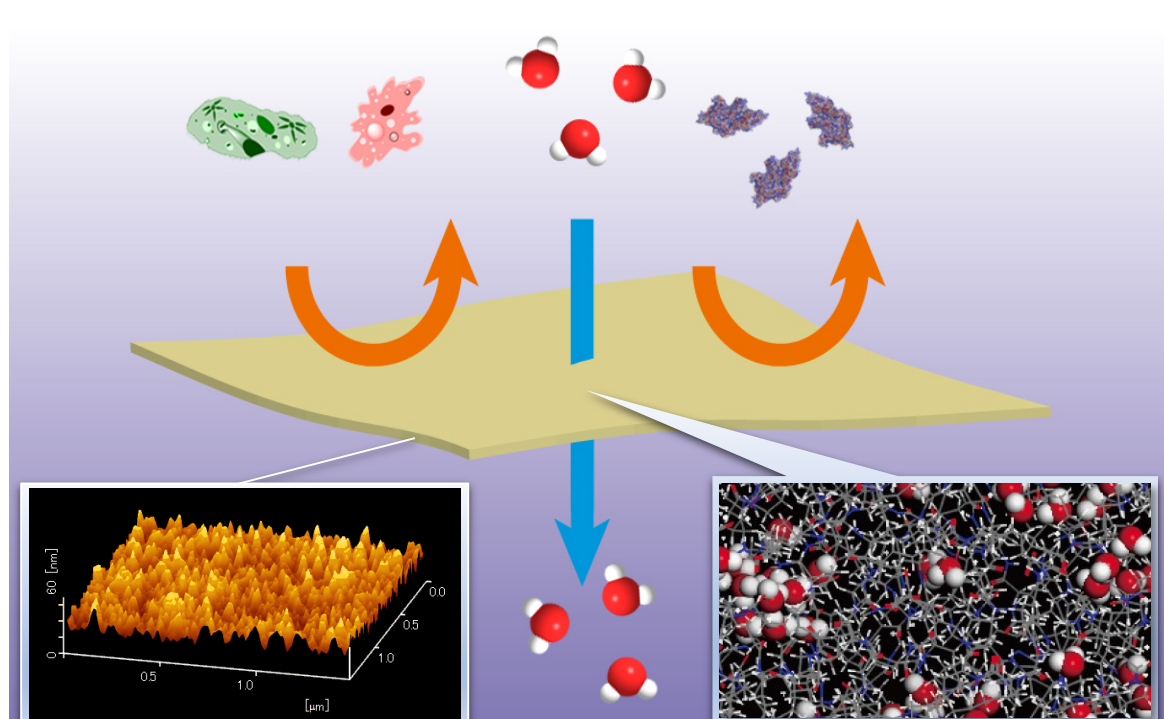
原子間力顕微鏡法による水浄化用分離膜の物性と ファウラント吸着の評価

国立研究開発法人理化学研究所・藤田雅弘、前田瑞夫

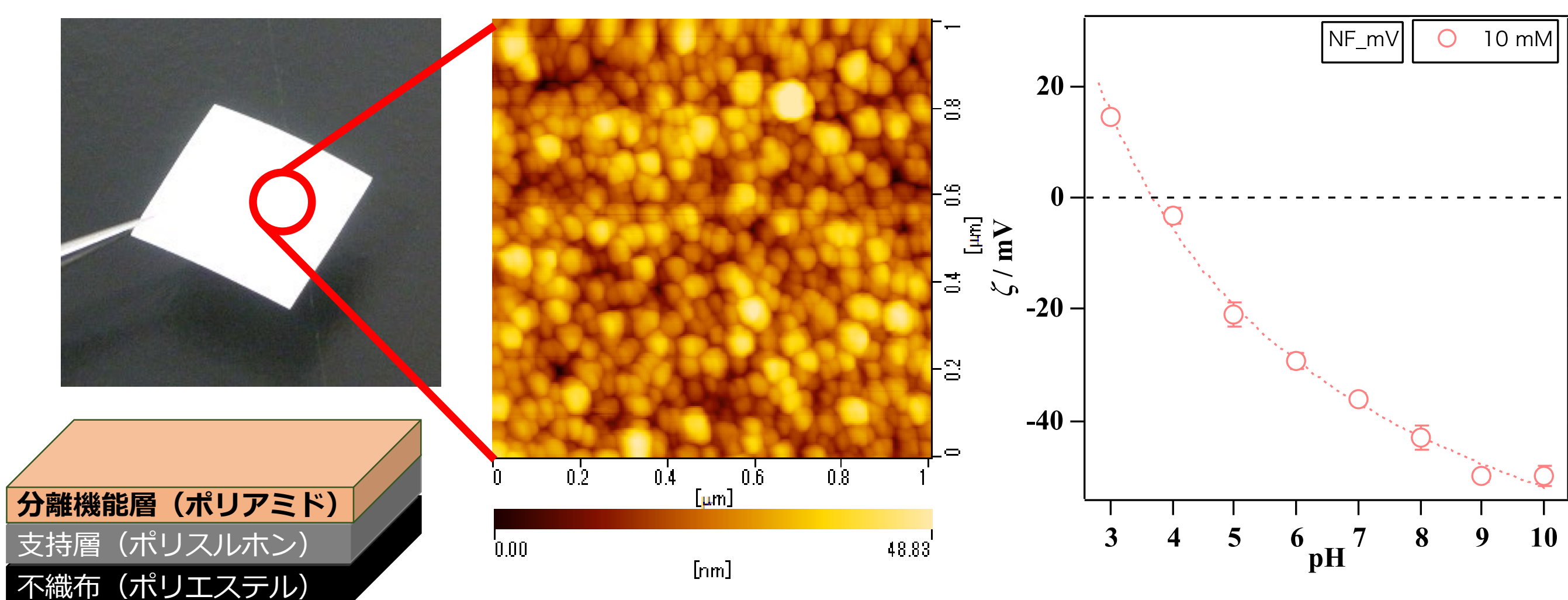
参加企業：東レ株式会社・株式会社日立製作所

国立研究開発法人理化学研究所の研究チームは計算機シミュレーションと先端計測法を連携させて、高分子材料でつくられた水透過膜と水、汚染(ファウリング)物質との相互作用を明らかにすることを目的としています。タンパク質や微生物などによるファウリングを防ぎ、水物質のみを選択的に透過する、防汚性に優れた膜材料の開発に寄与します

現在、世界全体での人口増加とそれに伴う農業や工業などの各種経済活動の発展により、水利用量の増加が確実に見込まれている。水源は、地下水、河川水・湖沼水のみならず、海水、下水や産業廃水にまで拡大し、良質の水を得ることがしだいに難しくなっており、水不足に直面しつつある。このような状況において、分離膜を使用した汚染水の浄化により安全安心な水を造り出すことが求められている。高い透水性能や分離性能はもちろんのこと、高い防汚性を有する分離膜(左図)の開発は極めて重要であり、そのためには汚染(ファウラント)物質吸着の微視的な素過程を理解する必要がある。本研究では、高性能な分離膜への設計指針を与えるべく、水浄化用高分子分離膜のファウリングを、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて種々の環境下で評価する計測システムを開発している。その計測結果に基づいて、ファウリングと膜の界面物性との相関を明らかにすることを目的としている。



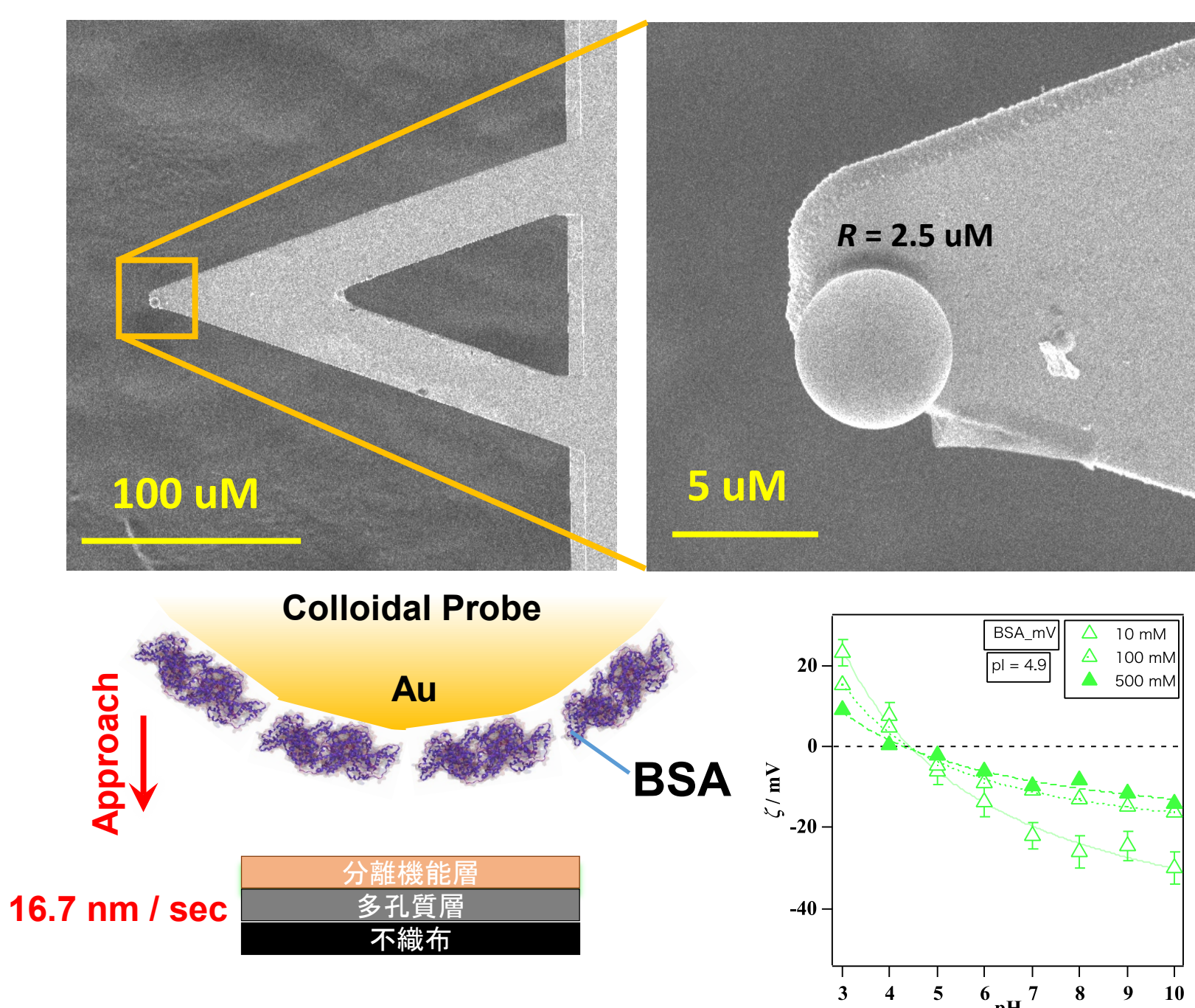
水処理膜の表面構造



東レ株式会社より提供されたポリアミド(PA)系のナノろ過(NF)膜の表面構造を示す。分離機能層(PA)、支持層および不織布からなる三層構造を有しており、機能層表面には特徴的なひだ状の突起構造が観察される。膜の表面電位は中性付近では負電荷を帯びている。

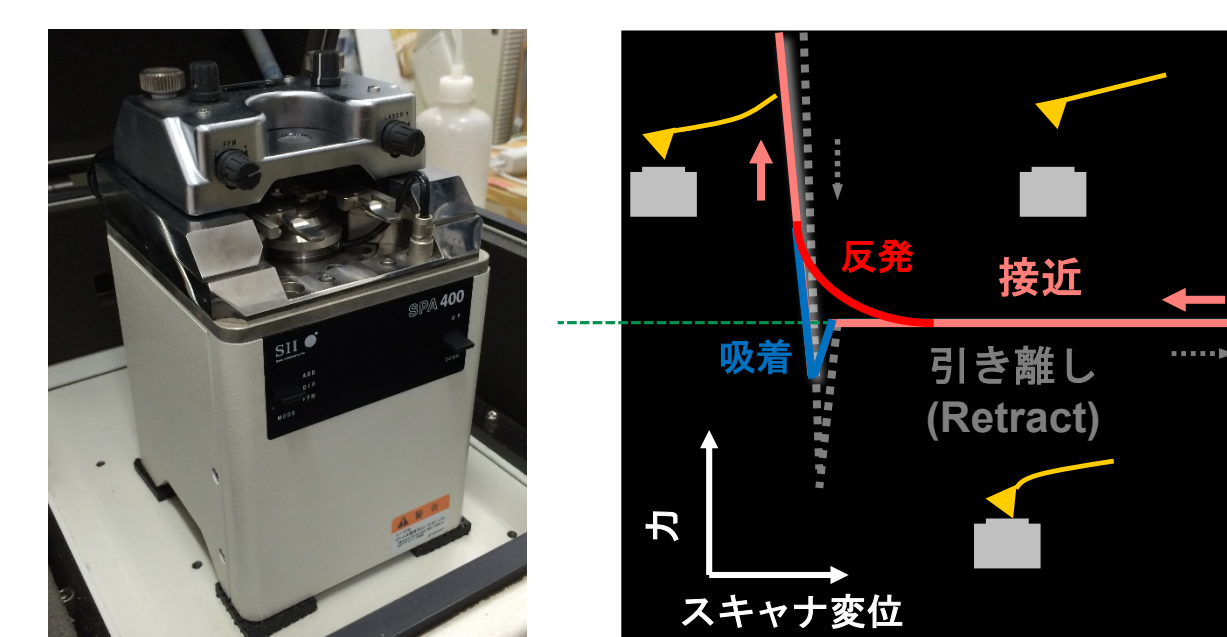
微弱な力を計測するシステムの開発と評価 (I)

AFMコロイドプローブ

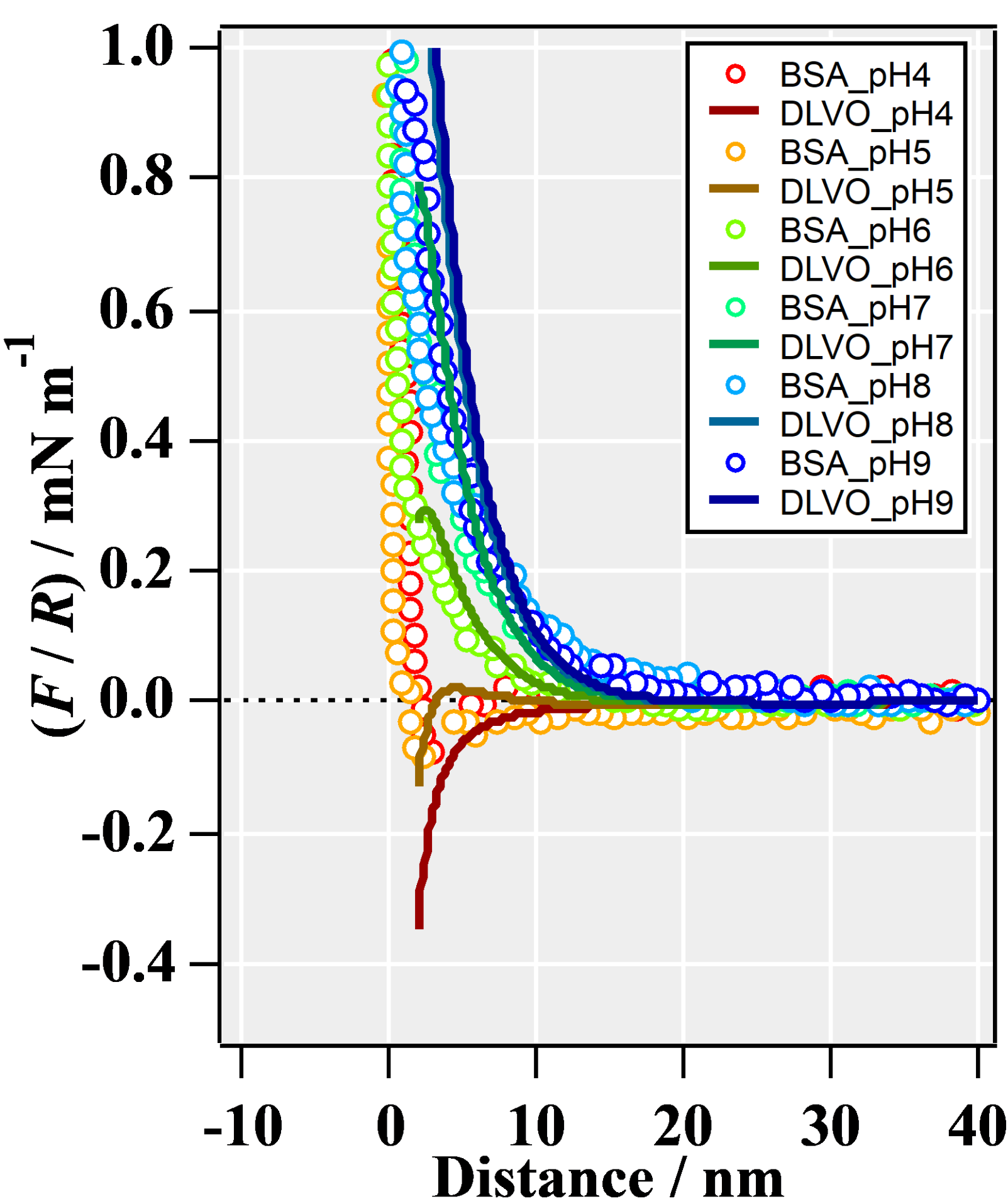


牛血清アルブミン(BSA)(モデルファウラント物質)で表面修飾されたAFMコロイドプローブ(左図)を使い、液中(25°C)にて一定の変位速度で接近させながら、膜面との間に働く相互作用(フォースカーブ)を計測している。因みに、BSAの表面電位(25°C)はpH4以上で負(左図)である。

AFMフォースカーブ測定

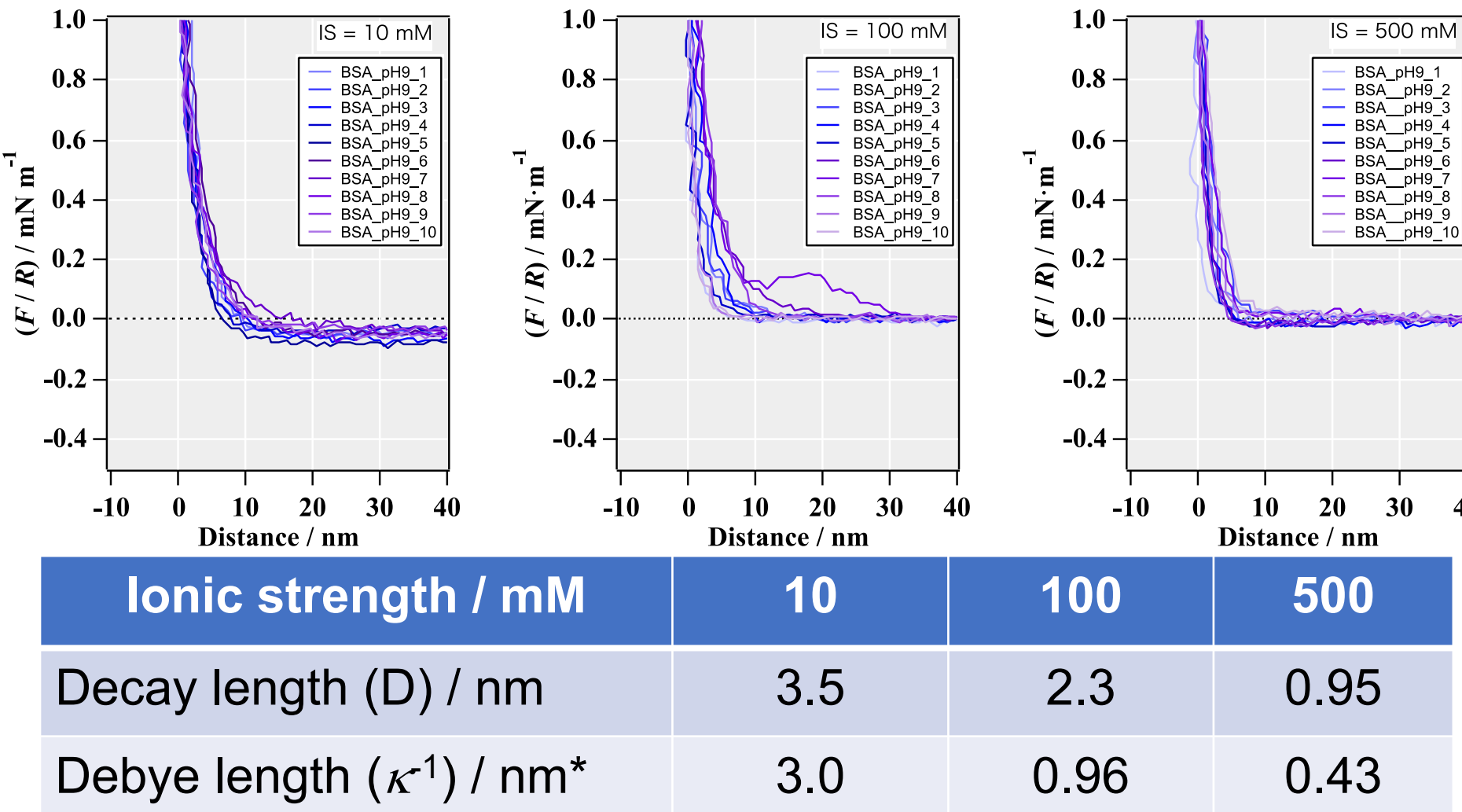


イオン強度10 mM、種々のpHで計測されたフォースカーブを上左図に示す。図中の実線はDLVO理論で予測される挙動を示しており、実験結果と良い一致をみた。低pHではBSAは膜に対して吸着しやすいが、pHが増大すると、吸着しにくくなるのがわかった。分離膜表面は高pHほど負に帯電するため、BSAとの間で静電反発が働くためと考えられる。



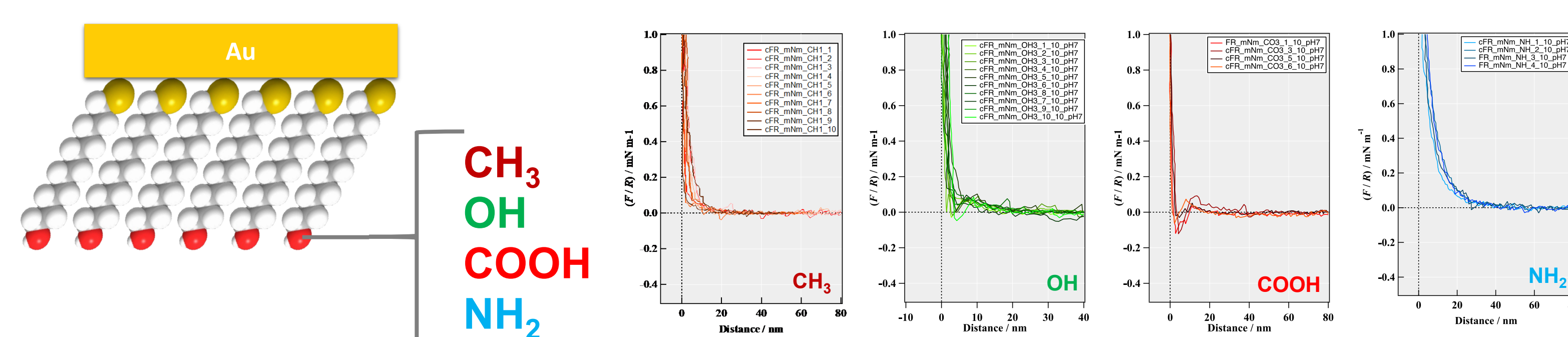
微弱な力を計測するシステムの開発と評価 (II)

イオン強度の効果



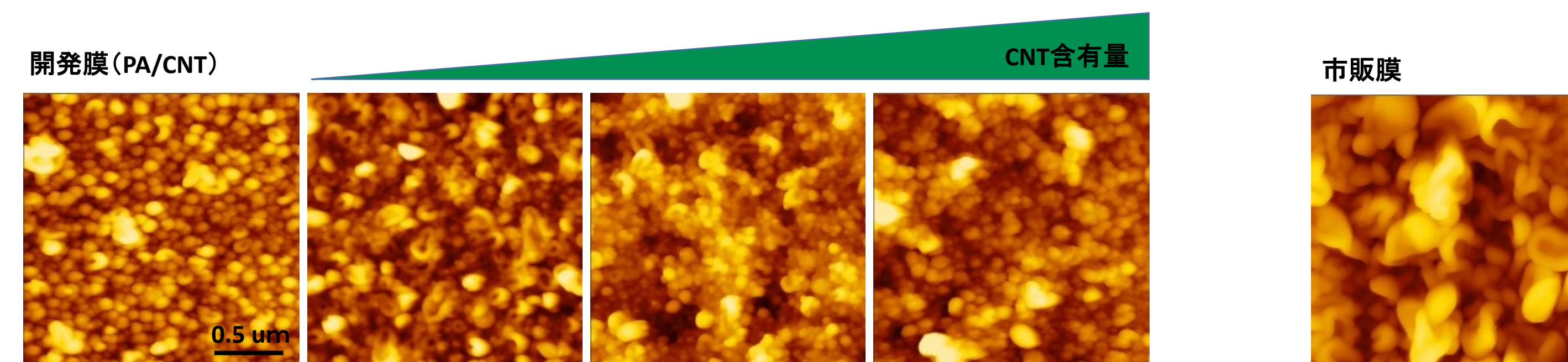
塩濃度すなわちイオン強度を上げると、静電相互作用(反発力)が低下すると予期されるが、左図に示すように、BSAに対する耐ファウリング性の低下が認められた。しかし、高塩濃度でも吸着(ファウリング)し難いのは高分子鎖の立体反発や水和斥力による効果によるものと考えられる。

さまざまなモデルファウラントとファウリング



膜吸着に關与する幾つかの官能基で表面修飾したコロイドプローブを作製し、フォースカーブ測定を実施している。上図は4種類の官能基を持つプローブによる結果(pH7, Ion strength: 10 mM @25°C)である。親疎水性、電荷(正負)を有する官能基で評価することでファウリング機構の解明を進めている。

表面構造とファウリングとの関係-ファウリング予測



膜を構成する化学構造はもちろんのこと、膜の表面構造や物性もファウリング特性に大きな影響を及ぼすことが考えられる。上図には開発膜の表面構造を示すが、CNT含有量に依存して表面のひだ構造が変化しているのが観測される。この構造の違いとファウリング特性の関係を原子間力顕微鏡による相互作用計測結果に基づいて考察するとともに、機械学習によるファウリング予測の記述子として、表面構造や物性に関するデータ取得もおこなっているところである。

【今後の展開】

AFMを活用した水浄化用高分子分離膜の吸着実験は、現在逆浸透(RO)膜、さらには本プロジェクトで開発が進められているカーボン膜(CNT/PA複合膜)へとその対象を拡げています。一方、さまざまなファウラントによる計測、異なる表面物性を有する膜材料に対する計測を進めることで防汚機構の解明を目指し、高機能分離膜の設計指針を提案します。さらに、機械学習によるファウリング予測へフィードすることで防汚性予測手法の構築を強力に支援します。